

PAT-NO: JP02000063682A

DOCUMENT-IDENTIFIER: **JP 2000063682 A**

TITLE: RESIN COMPOSITION CONTAINING RARE EARTH  
COMPLEX, AND  
MOLDED ITEM

PUBN-DATE: February 29, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
HASEGAWA, YASUCHIKA	N/A
SOGABE, KENSAKU	N/A
WADA, YUJI	N/A
YANAGIDA, SHOZO	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
NEW JAPAN CHEM CO LTD	N/A

APPL-NO: JP10238973

APPL-DATE: August 25, 1998

INT-CL (IPC): C08L101/00, C08K005/00 , C08L023/00 , C08L025/00 ,  
C08L033/00  
, C08L063/00 , C09K011/06

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a resin compsn. excellent in luminous characteristics by incorporating a rare earth complex into a polymer matrix.

SOLUTION: This compsn. comprises 0.001-20 wt.% rare earth complex and 99.

999-80 wt.% polymer (e.g. a polymethacrylate). This compsn. in an amt. of 100 pts.wt. can be mixed with 0-2,000 pts.wt. polar solvent (e.g. dimethyl sulfoxide). The rare earth complexes represented by formulas I, II, and III are prepd. by mixing the corresponding ligands with at least one rare earth metal compd. selected from rare earth metal oxides, rare earth metal hydroxides, rare earth metal alkoxides, rare earth metal amides, and rare earth metal salts. In the formulas, M is a rare earth atom; Rf1 to Rf3 are each a hydrogen-free 1-22C aliph. group, an arom. group or the like; X1 and X2 are each a group-IVA atom, a group VA atom (except nitrogen) or the like; X3 is a group-IVA atom (except carbon), a group-VA atom (except nitrogen) or the like; Y is C-Z1 (wherein Z1 is dertorium, halogen or the like), N, P or the like; n1 is 2 or 3; n2 is 2-4; and n5 is 0, 1 or the like.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-63682

(P2000-63682A)

(43) 公開日 平成12年2月29日 (2000. 2. 29)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	ページ (参考)
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00	4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	
C 0 8 L 23/00		C 0 8 L 23/00	
25/00		25/00	
33/00		33/00	

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-238973

(22) 出願日 平成10年8月25日 (1998. 8. 25)

(71) 出願人 000191250

新日本理化学株式会社

京都府京都市伏見区葎島矢倉町13番地

(72) 発明者 長谷川 靖哉

京都府京都市伏見区葎島矢倉町13番地 新

日本理化学株式会社内

(72) 発明者 曾我部 健作

京都府京都市伏見区葎島矢倉町13番地 新

日本理化学株式会社内

(74) 代理人 100065215

弁理士 三枝 英二 (外10名)

最終頁に続く

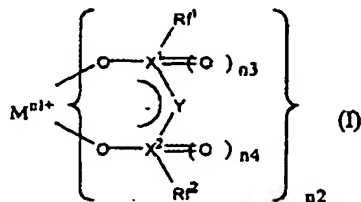
(54) 【発明の名称】 希土類錯体を含む樹脂組成物及び成形体

(57) 【要約】

【課題】 希土類錯体をポリマーマトリックス中に含む組成物及び光機能材料を提供する。

【解決手段】 一般式 (I) :

【化1】

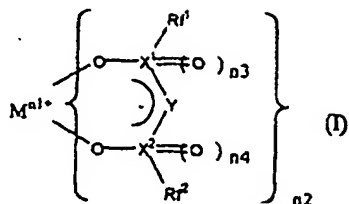


〔式中、M、n1、n2、Rf<sup>1</sup>、Rf<sup>2</sup>、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、n3、n4及びYは、明細書で定義された通りである。〕で表される希土類錯体をポリマーマトリックス中に含む組成物。

【特許請求の範囲】

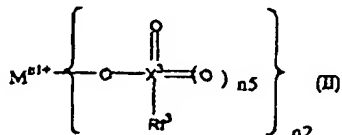
【請求項1】 一般式 (I) :

【化1】



〔式中、Mは希土類原子を示し、 $n_1$ は2または3を示す。 $n_2$ は2、3または4を示す。 $Rf^1$ および $Rf^2$ は、同一又は異なって水素原子を含まない $C_1 \sim C_{22}$ の脂肪族基、水素原子を含まない芳香族基または水素原子を含まないヘテロ環基を示し； $X^1$ および $X^2$ は、同一又は異なってIVA族原子、窒素を除くVA族原子、酸素を除くVIA族原子のいずれかを示し、 $n_3$ 及び $n_4$ は、0または1を示す。Yは、 $C-Z'$  ( $Z'$ は重水素、ハロゲン原子または水素原子を含まない $C_1 \sim C_{22}$ の脂肪族基を示す)、N、P、As、Sb又はBiを示す。但し、 $X^1$ が炭素原子のとき $n_3$ は0であり、 $X^2$ が炭素原子のとき $n_4$ は0であり、 $X^1$ と $X^2$ とが同時に炭素原子の場合、 $Rf^1$ 、 $Rf^2$ の少なくとも一方は水素原子を含まない芳香族基である。〕；または一般式 (II)

【化2】

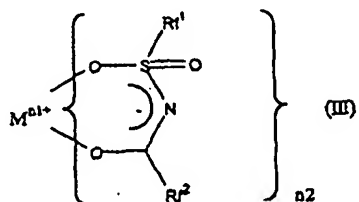


〔式中、M、 $n_1$ 及び $n_2$ は前記に定義された通りである。 $Rf^3$ は水素原子を含まない $C_1 \sim C_{22}$ の脂肪族基、水素原子を含まない芳香族基または水素原子を含まないヘテロ環基を示し； $X^3$ は、炭素を除くIVA族原子、窒素を除くVA族原子、酸素を除くVIA族原子のいずれかを示す。 $n_5$ は0又は1を示す。〕で表される希土類錯体をポリマーマトリクス中に含む組成物。

【請求項2】 極性溶媒をさらにポリマーマトリクス中に含む請求項1に記載の組成物。

【請求項3】 希土類錯体が一般式 (III) :

【化3】

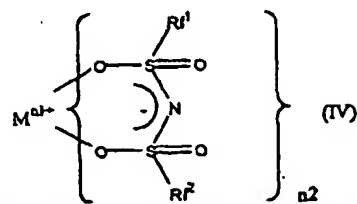


〔式中、M、 $Rf^1$ 、 $Rf^2$ 、 $n_1$ 及び $n_2$ は前記に定義された通りである。〕で表される錯体である請求項1またはは

2に記載の組成物。

【請求項4】 希土類錯体が一般式 (IV) :

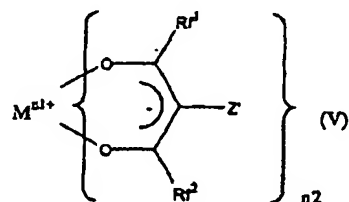
【化4】



〔式中、M、 $Rf^1$ 、 $Rf^2$ 、 $n_1$ 及び $n_2$ は前記に定義された通りである。〕で表される錯体である請求項1または2に記載の組成物。

【請求項5】 希土類錯体が一般式 (V) :

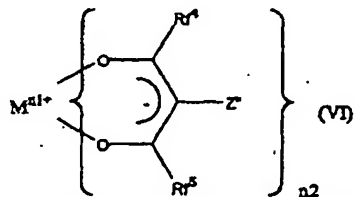
【化5】



〔式中、M、 $Rf^1$ 、 $Rf^2$ 、 $n_1$ 、 $n_2$ 及び $Z'$ は前記に定義された通りである。〕で表される錯体である請求項1または2に記載の組成物。

【請求項6】 一般式 (VI)

【化6】



〔式中、M、 $n_1$ 及び $n_2$ は前記に定義された通りである。 $Z'$ は、水素原子又は $Z'$  ( $Z'$ は前記に同じ)を示す。 $Rf^4$ 及び $Rf^5$ は、同一又は異なって水素原子を含まない $C_1 \sim C_{22}$ の脂肪族基、水素原子を含まない芳香族基または水素原子を含まないヘテロ環基を示す。〕で表される錯体と極性溶媒との分散ない懸濁混合物をポリマーマトリクス中に含む組成物。

【請求項7】 極性溶媒がDMSO- $d_6$ である請求項2～6のいずれかに記載の組成物。

【請求項8】 ポリマーマトリクスが、ポリメチルメタクリレート、含フッ素ポリメタクリレート、ポリアクリレート、含フッ素ポリアクリレート、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等のポリオレフィン、ポリビニルエーテル、含フッ素ポリビニルエーテル及びそれらの共重合体、エポキシ樹脂、ナフィオンからなる群から選ばれる請求項1～7のいずれかに記載の組成物。

【請求項9】 請求項1～8のいずれかに記載の組成物を

含む光機能材料。

【請求項10】請求項1～8のいずれかに記載の組成物を含んでなる成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、希土類錯体を含むポリマーマトリクス中に含む組成物に関する。本発明の組成物は、光ファイバー、発光材料、レンズなどの光機能材料として、さらには発光性形成材料として好適である。

【0002】

【従来の技術およびその課題】電子材料の開発は目覚ましく、オプトエレクトロニクスの分野で、光機能材料の開発が多数行われている。例えば、レーザー光線用電子デバイスとして、ネオジムを含むガラスが実用化されているが、その製造及び加工が難しく、製造費が高いため用途が限られている。

【0003】特開昭64-26583号には、発光性を有するポリマー組成物として、チオフェンおよび $\text{CF}_3$ を置換基として有する $\beta$ -ジケトン/Eu錯体のアンモニウム塩を含有する樹脂組成物を開示する。

【0004】しかしながら、該樹脂組成物は、発光特性が満足できるレベルに達していなかった。

【0005】本発明は、発光特性がさらに優れた組成物を提供することを目的とする。

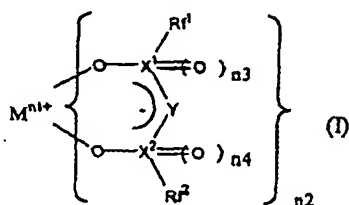
【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記の組成物、光機能材料及び成形体に関する。

【0007】項1. 一般式(I)：

【0008】

【化7】



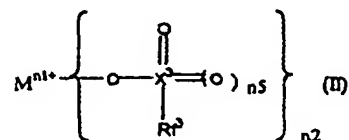
【0009】(式中、Mは希土類原子を示し、 $n1$ は2または3を示す。 $n2$ は2、3または4を示す。 $\text{Rf}^1$ および $\text{Rf}^2$ は、同一又は異なって水素原子を含まない $\text{C}_1 \sim \text{C}_{22}$ の脂肪族基、水素原子を含まない芳香族基または水素原子を含まないヘテロ環基を示し； $\text{X}^1$ および $\text{X}^2$ は、同一又は異なってIVA族原子、窒素を除くVA族原子、酸素を除くVIA族原子のいずれかを示し、 $n3$ 及び $n4$ は、0または1を示す。Yは、 $\text{C}-\text{Z}'$  ( $\text{Z}'$ は重水素、ハロゲン原子または水素原子を含まない $\text{C}_1 \sim \text{C}_{22}$ の脂肪族基を示す)、N、P、As、Sb又はBiを示す。但し、 $\text{X}^1$ が炭素原子のとき $n3$ は0であり、 $\text{X}^2$ が炭素原子のとき $n4$ は0である。

【0010】但し、 $\text{X}^1$ と $\text{X}^2$ とが同時に炭素原子の場

合、 $\text{Rf}^1$ 、 $\text{Rf}^2$ の少なくとも一方は水素原子を含まない芳香族基である。)；または一般式(II)

【0011】

【化8】



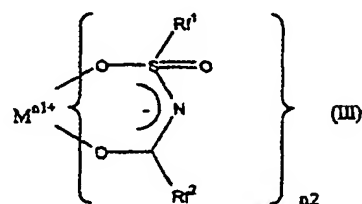
【0012】(式中、M、 $n1$ 及び $n2$ は前記に定義された通りである。 $\text{Rf}^3$ は水素原子を含まない $\text{C}_1 \sim \text{C}_{22}$ の脂肪族基、水素原子を含まない芳香族基または水素原子を含まないヘテロ環基を示し； $\text{X}^3$ は、炭素を除くIVA族原子、窒素を除くVA族原子、酸素を除くVIA族原子のいずれかを示す。 $n5$ は0又は1を示す。)で表される希土類錯体をポリマーマトリクス中に含む組成物。

【0013】項2. 極性溶媒をさらにポリマーマトリクス中に含む項1に記載の組成物。

【0014】項3. 希土類錯体が一般式(III)：

【0015】

【化9】

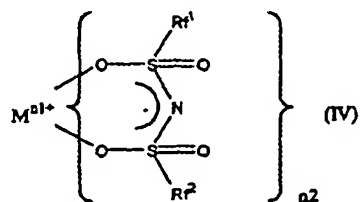


【0016】(式中、M、 $\text{Rf}^1$ 、 $\text{Rf}^2$ 、 $n1$ 及び $n2$ は前記に定義された通りである。)で表される錯体である項1または2に記載の組成物。

【0017】項4. 希土類錯体が一般式(IV)：

【0018】

【化10】

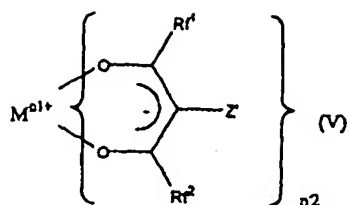


【0019】(式中、M、 $\text{Rf}^1$ 、 $\text{Rf}^2$ 、 $n1$ 及び $n2$ は前記に定義された通りである。)で表される錯体である項1または2に記載の組成物。

【0020】項5. 希土類錯体が一般式(V)：

【0021】

【化11】

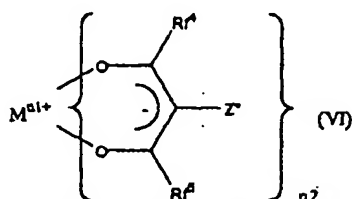


【0022】〔式中、M、R<sup>f1</sup>、R<sup>f2</sup>、n<sub>1</sub>、n<sub>2</sub>及びZ'は前記に定義された通りである。〕で表される錯体である項1または2に記載の組成物。

【0023】項6。一般式(VI)

【0024】

【化12】



【0025】〔式中、M、n<sub>1</sub>及びn<sub>2</sub>は前記に定義された通りである。Z'は、水素原子又はZ' (Z'は前記に同じ)を示す。R<sup>f1</sup>及びR<sup>f2</sup>は、同一又は異なって水素原子を含まないC<sub>1</sub>~C<sub>22</sub>の脂肪族基、水素原子を含まない芳香族基または水素原子を含まないヘテロ環基を示す。〕で表される錯体と極性溶媒との分散ないし懸濁混合物をポリマーマトリクス中に含む組成物。

【0026】項7。極性溶媒がDMSO-d<sub>6</sub>である項2~6のいずれかに記載の組成物。

【0027】項8。ポリマーマトリクスが、ポリメチルメタクリレート、含フッ素ポリメタクリレート、ポリアクリレート、含フッ素ポリアクリレート、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等のポリオレフィン、ポリビニルエーテル、含フッ素ポリビニルエーテル及びそれらの共重合体、エポキシ樹脂、ナフィオンからなる群から選ばれる項1~7のいずれかに記載の組成物。

【0028】項9。項1~8のいずれかに記載の組成物を含む光機能材料。

【0029】項10。項1~8のいずれかに記載の組成物を含んでなる成形体。

【0030】

【発明の実施の形態】本発明において、R<sup>f1</sup>、R<sup>f2</sup>、R<sup>f3</sup>、R<sup>f4</sup>及びR<sup>f5</sup>は、同一又は異なって水素原子を含まないC<sub>1</sub>~C<sub>22</sub>の脂肪族基、水素原子を含まない芳香族基または水素原子を含まないヘテロ環基を示す。

【0031】水素原子を含まないC<sub>1</sub>~C<sub>22</sub>の脂肪族基としては：

\* パーフフルオロアルキル基 (C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>；n=1~22)、パークロアルキル基 (C<sub>n</sub>Cl<sub>2n+1</sub>；n=1~22)などの直鎖又は分枝を有するパーハロゲン化アルキル基、具体的には、トリクロロメチル、トリフルオロメチル、ペンタクロロエチル、ペンタフルオロエチル、ヘプタクロロプロピル、ヘプタフルオロプロピル、ヘプタクロロイソプロピル、ヘプタフルオロイソプロピル、ノナクロロブチル、ノナフルオロブチル、ノナクロロイソブチル、ノナフルオロイソブチル、ウンデカクロロペンチル、ウンデカフルオロペンチル、ウンデカクロロイソペンチル、ウンデカフルオロイソペンチル、トリデカクロロヘキシル、トリデカフルオロヘキシル、トリデカクロロイソヘキシル、トリデカフルオロイソヘキシル、ペンタデカクロロヘプチル、ペンタデカフルオロヘプチル、ペンタデカクロロイソヘプチル、ペンタデカフルオロイソヘプチル、ヘプタデカクロロオクチル、ヘプタデカフルオロオクチル、ヘプタデカクロロイソオクチル、ヘプタデカフルオロイソオクチル、ノナデカクロロノニル、ノナデカフルオロノニル、ノナデカクロロイソノニル、ノナデカフルオロイソノニル、ヘンイコサクロロデシル、ヘンイコサフルオロデシル、ヘンイコサクロロイソデシル、ヘンイコサフルオロイソデシル、トリコサクロロウンデシル、トリコサフルオロウンデシル、トリコサクロロイソウンデシル、トリコサフルオロイソウンデシル、ペンタコサクロロドデシル、ペンタコサフルオロドデシル、ペンタコサクロロイソドデシル、ペンタコサフルオロイソドデシル、ヘプタコサクロロトリデシル、ヘプタコサフルオロトリデシル、ヘプタコサクロロイソトリデシル、ヘプタコサフルオロイソトリデシルなど；

ル基、具体的には、トリクロロメチル、トリフルオロメチル、ペンタクロロエチル、ペンタフルオロエチル、ヘプタクロロプロピル、ヘプタフルオロプロピル、ヘプタクロロイソプロピル、ヘプタフルオロイソプロピル、ノナクロロブチル、ノナフルオロブチル、ノナクロロイソブチル、ノナフルオロイソブチル、ウンデカクロロペンチル、ウンデカフルオロペンチル、ウンデカクロロイソペンチル、ウンデカフルオロイソペンチル、トリデカクロロヘキシル、トリデカフルオロヘキシル、トリデカクロロイソヘキシル、トリデカフルオロイソヘキシル、ペンタデカクロロヘプチル、ペンタデカフルオロヘプチル、ペンタデカクロロイソヘプチル、ペンタデカフルオロイソヘプチル、ヘプタデカクロロオクチル、ヘプタデカフルオロオクチル、ヘプタデカクロロイソオクチル、ヘプタデカフルオロイソオクチル、ノナデカクロロノニル、ノナデカフルオロノニル、ノナデカクロロイソノニル、ノナデカフルオロイソノニル、ヘンイコサクロロデシル、ヘンイコサフルオロデシル、ヘンイコサクロロイソデシル、ヘンイコサフルオロイソデシル、トリコサクロロウンデシル、トリコサフルオロウンデシル、トリコサクロロイソウンデシル、トリコサフルオロイソウンデシル、ペンタコサクロロドデシル、ペンタコサフルオロドデシル、ペンタコサクロロイソドデシル、ペンタコサフルオロイソドデシル、ヘプタコサクロロトリデシル、ヘプタコサフルオロトリデシル、ヘプタコサクロロイソトリデシル、ヘプタコサフルオロイソトリデシルなど；

\* パーフフルオロアルケニル基 (パーフルオロビニル基、パーフルオロアリル基、パーフルオロブテニル基等)、パークロアルケニル基などの直鎖又は分枝を有するC<sub>2</sub>~C<sub>22</sub>パーハロゲン化アルケニル基、好ましくは、トリフルオロエチニル、トリクロロエチニル、ペンタフルオロプロベニル、ペンタクロロプロベニル、ヘプタフルオロブテニル、ヘプタクロロブテニルなど；

\* パーフフルオロアルキニル基、パークロアルキニル基などの直鎖又は分枝を有するC<sub>2</sub>~C<sub>22</sub>パーハロゲン化アルキニル基；

\* パーフフルオロシクロアルキル基 (C<sub>n</sub>F<sub>2n-1</sub>；n=3~22、好ましくは3~8、より好ましくは3~6)、パークロシクロアルキル基 (C<sub>n</sub>Cl<sub>2n-1</sub>；n=3~22、好ましくは3~8、より好ましくは3~6)などのC<sub>3</sub>~C<sub>22</sub>パーハロゲン化シクロアルキル基、好ましくは、ペンタクロロシクロプロピル、ペンタフルオロシクロプロピル、ヘプタクロロシクロブチル、ヘプタフルオロシクロブチル、ノナクロロシクロペンチル、ノナフルオロシクロペンチル、ウンデカクロロシクロヘキシル、ウンデカフルオロシクロヘキシル、トリデカクロロシクロヘプチル、トリデカフルオロシクロヘプチル、ペンタデカクロロシクロオクチル、ペンタデカフルオロシクロオクチルなど；

\* パーフフルオロシクロアルケニル基 (パーフルオロシ

クロペンテニル基、パーフルオロシクロヘキセニル基など)、パークロシクロアルケニル基などの $C_3 \sim C_{12}$ 、好ましくは $C_3 \sim C_8$ 、より好ましくは $C_3 \sim C_6$ のパーハロゲン化シクロアルケニル基; 及び

\* パーフルオロベンジル基、パーフルオロフェネチル基などのパーハロゲン化アルキル基が挙げられる。

【0032】「水素原子を含まない芳香族基」の芳香族基としては、フェニル、ナフチル、アントラニル、フェナントリル、ビレニル等を; 「水素原子を含まないヘテロ環基」のヘテロ環基としてはビリジル、チエニル、ピロリル、ビリミジニル、キノリル、イソキノリル、ベンズイミダゾリル、ベンゾピラニル、インドリル、ベンゾフラニル、イミダゾリル、ピラゾリル、ピフェニルなどが挙げられ、これら芳香族基及びヘテロ環基の全ての水素原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子、ニトロ基、 $C_1 \sim C_4$ のパーハロゲン化アルキル基(トリフルオロメチル等)、 $C_1 \sim C_4$ のパーハロゲン化アルコキシ基(トリフルオロメトキシ等)、 $C_2 \sim C_5$ のパーハロゲン化アルキルカルボニル基(トリフルオロアセチル等)、 $C_1 \sim C_4$ のパーハロゲン化アルキレンジオキシ基(ジフルオロメチレンジオキシ等)、 $C_2 \sim C_5$ のパーハロゲン化アルケニル基(パーハロゲン化ビニル等)、パーハロゲン化フェノキシ基、 $C_2 \sim C_{22}$ パーハロゲン化アルキルカルボニルオキシなどの水素原子を含まない置換基で置換されている。水素原子を含まない芳香族基の具体例としては、パーフルオロフェニル基、パークロロフェニル基、パーフルオロナフチル基、パークロロナフチル基、パーフルオロアントラニル基、パークロロアントラニル基、パーフルオロフェナントリル基、パークロロフェナントリル基が挙げられ、水素原子を含まないヘテロ環基としては、パーハロゲン化2-ビリジル基などが挙げられる。

【0033】前記パーハロゲン化芳香族基、パーハロゲン化ヘテロ環基、パーハロゲン化アルキル基の芳香環又はヘテロ環に結合したハロゲン原子の1または2以上は、シアノ、ニトロ、ニトロソ、 $C_1 \sim C_4$ パーハロゲン化アルコキシ、 $C_2 \sim C_5$ パーハロゲン化アルコキシカルボニル、 $C_2 \sim C_{22}$ パーハロゲン化アルキルカルボニルオキシ等の水素原子を含まない置換基で置換されているもよい。

【0034】また、 $C_1 \sim C_{22}$ パーハロゲン化アルキル基、 $C_2 \sim C_{22}$ パーハロゲン化アルケニル基、 $C_2 \sim C_{22}$ パーハロゲン化アルキル基の任意の位置のC-C単結合の間に-O-、-COO-、-CO-、を1個または複数個介在させて、エーテル、エステルまたはケトン構造としてもよい。

【0035】Mで表される希土類元素としては、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luなどのランタン系列元素が挙げられ、好ましくはNd、Eu、TbおよびY

bが挙げられる。

【0036】 $X^1$ および $X^2$ は、C、Si、Ge、Sn、PbなどのIVA族原子、P、As、Sb、Biなどの窒素を除くVA族原子、S、Se、Te、Poなどの酸素を除くVIA族原子のいずれかを示し、好ましくはC、S、PまたはSe、より好ましくはCまたはSを示す。

【0037】 $X^3$ は、Si、Ge、Sn、PbなどのIVA族原子、P、As、Sb、Biなどの窒素を除くVA族原子、S、Se、Te、Poなどの酸素を除くVIA族原子のいずれかを示し、好ましくはSを示す。

【0038】YはC-Z' (Z'は前記に同じ)、N、P、As、SbまたはBi、好ましくはC-Z' (Z'は前記に同じ)、NまたはPを示す。

【0039】Z'は重水素、ハロゲン原子または水素原子を含まない $C_1 \sim C_{22}$ の脂肪族基、好ましくは重水素または直鎖又は分枝を有する $C_1 \sim C_{22}$ のパーハロゲン化アルキル基を示す。

【0040】Z''は、H又はZ'を示す。

【0041】n1は2または3、好ましくは3を示す。

【0042】n2は2~4、好ましくは2または3、特に3を示す。

【0043】n3、n4、n5は0または1である、特に $X^1$ 、 $X^2$ または $X^3$ がSの時、n3、n4またはn5は1が好ましく、 $X^1$ または $X^2$ がCのとき、n3またはn4は0である。

【0044】本発明の錯体には、配位子が2分子、3分子又は4分子配位可能であるが、4分子配位した錯体は、少量成分であり、2分子又は3分子の配位子、特に3分子の配位子が配位した錯体が主要な成分である。

【0045】本発明の配位子は、一般式(I)で示されるように、配位子の2位の水素又は重水素が脱離した1価アニオンの配位子として通常希土類イオンに配位するが、2位の水素又は重水素が脱離していない中性のジケトン配位子として配位することもできる。このような中性のジケトン配位子が配位した錯体も本発明の錯体に包含される。

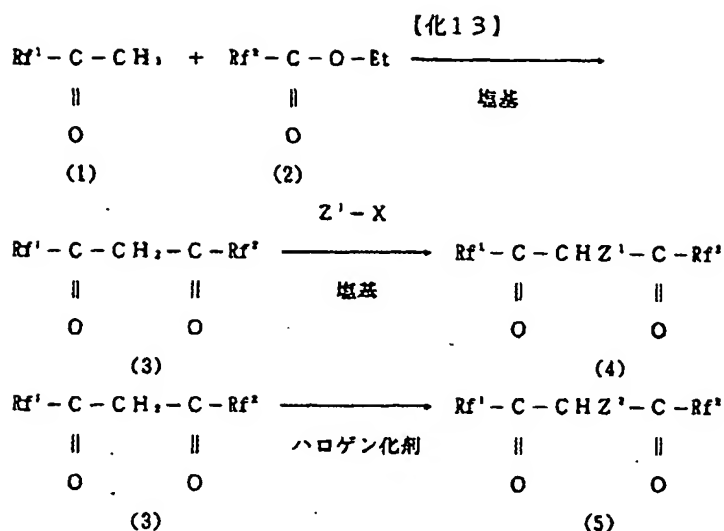
【0046】一般式(I)で表される希土類錯体のうち、より好ましい希土類錯体としては、一般式(III)で表される希土類錯体、一般式(IV)で表される希土類錯体、一般式(V)で表される希土類錯体、一般式(VI)で表される希土類錯体が挙げられる。

【0047】本発明の組成物に配合される錯体の配位子は、公知の化合物であるか、公知の化合物から容易に合成することができ、例えばJournal of Chemical and Engineering Data, Vol.16, No.3, (1971)、および、The Journal of Organic Chemistry, Vol.35, No.4, (1970)などの文献に記載の方法に従い合成できる。

【0048】 $X^1 = X^2 = C$ である化合物の合成法を、スキーム1に示す。

【0049】スキーム1

【0050】



【0051】〔式中、 $\text{Rf}^1$ 及び $\text{Rf}^2$ は前記に同じ。 $\text{Z}^1$ は水素原子を含まない $\text{C}_1\sim\text{C}_{22}$ の脂肪族基を示す。 $\text{X}$ は臭素原子又はヨウ素原子を示し、 $\text{Z}^2$ はハロゲン原子を示す。〕

ケトン化合物(1)をエステル化合物(2)と、溶媒中塩基の存在下に反応させて一般式(3)の化合物を得る。反応は、ケトン化合物(1)1モルに対し、エステル化合物(2)1~2モル程度、塩基を1モル~過剰量用い、 $-78^\circ\text{C}$ から溶媒の還流する温度下に1~24時間反応させることにより、有利に進行する。塩基としては、ナトリウムアルコキシド、 $\text{NaH}$ 、ブチルリチウム、リチウムジイソプロピルアミド(LDA)などが用いられ、溶媒としては、THF、エーテル等のエーテル系溶媒、DMF、DMSO、ホルムアミドなどが挙げられる。

【0052】一般式(3)の化合物を溶媒中塩基の存在下に $\text{R}-\text{Z}^1$ と反応させて、一般式(4)の化合物を得る。反応は、一般式(3)の化合物1モルに対し、 $\text{R}-\text{Z}^1$ を1モル程度、塩基を1モル~過剰量用い、 $-78^\circ\text{C}$ から溶媒の還流する温度下に1~24時間反応させることにより、有利に進行する。塩基としては、ナトリウムアルコキシド、 $\text{NaH}$ 、ブチルリチウム、LDAなど

が用いられ、溶媒としては、THF、エーテル等のエーテル系溶媒、DMF、DMSO、ホルムアミドなどが挙げられる。

【0053】一般式(3)の化合物を溶媒中塩基の存在下にハロゲン化剤と反応させて、一般式(5)の化合物を得る。反応は、一般式(3)の化合物1モルに対し、ハロゲン化剤を1モル程度用い、氷冷下~室温程度の温度下に30分~5時間反応させることにより、有利に進行する。ハロゲン化剤としては、臭素、塩素などの分子状ハロゲン、 $\text{N}$ -ブROMコハク酸イミド、 $\text{N}$ -クロコハク酸イミドなどが用いられ、溶媒としては、クロロホルム、四塩化炭素、塩化メチレン、アセトン、エーテル、THFなどが挙げられる。

【0054】一般式(4)または(5)の化合物は、重水素化メタノール等で処理することにより容易にジケトンの間の水素原子を重水素に置換できる。

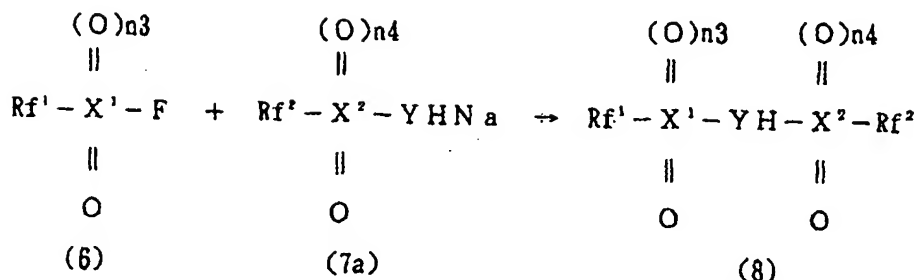
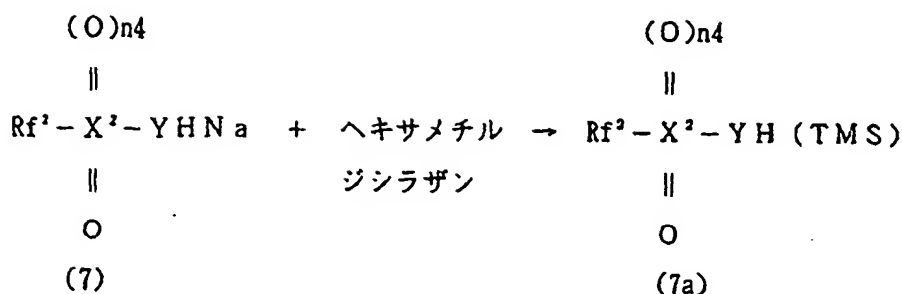
【0055】本発明の化合物はまた、以下のスキーム2に従い合成することもできる。

【0056】スキーム2

【0057】

【化14】





【0058】〔式中、 $\text{Rf}^1$ 、 $\text{Rf}^2$ 、 $\text{X}^1$ 、 $\text{X}^2$ 、 $\text{Y}$ 及び $n3$ は前記に同じ。〕

化合物(7)をヘキサメチルジシラザンと反応させてトリメチルシリル(TMS)化(7a)した後、化合物(6)と反応させて目的の一般式(8)の化合物を得る。化合物(7)1モルに対しヘキサメチルジシラザンを1～1.1モル程度、化合物(6)を1モル程度使用し、室温から溶媒の還流する程度の温度下に1～5時間程度反応させることにより、反応は有利に進行する。

【0059】一般式(I)～(VI)で表される錯体は、対応する配位子と、希土類金属酸化物、希土類金属水酸化物、希土類金属アルコキシド、希土類金属アミド及び希土類金属塩からなる群から選ばれる少なくとも1種の希土類金属化合物を、例えば溶媒中で混合して製造することができる。

【0060】本発明にかかる希土類錯体は、1種もしくは2種以上の配位子を用いて作成することが可能であり、さらに、錯体を形成する希土類原子は1種もしくは2種以上の化合物を用いて差し支えない。

【0061】一般式(I)～(VI)で表される希土類錯体の具体的な製造方法は以下の通りである。

【0062】即ち、対応する配位子を溶媒に溶かし、さらに希土類金属化合物(粉末状、顆粒状等の形態を問わない)を加え、室温～100℃の温度下、1時間～100時間程度攪拌する。次いで生成物を晶析或いは液-液抽出等の精製手段を行うことにより希土類錯体を得ることができる。更に、クロロホルム、メタノール等の溶媒を用いて再結晶を行っても差し支えない。

【0063】希土類金属化合物中、希土類金属酸化物としては、3価である $\text{M}_2\text{O}_3$ ( $\text{M}$ は希土類元素を示す。)が挙げられるが、 $\text{MO}$ 、 $\text{M}_2\text{O}_7$ 等の他の形態の酸化物を使用してもよい。同様に希土類金属水酸化物としては $\text{M}(\text{OH})_{n1}$ が例示され；希土類金属アルコキシドとしては、 $\text{M}(\text{OR}^1)_{n1}$ ( $\text{R}^1$ は、アルキル基)が例示され；希土類金属アミドとしては、 $\text{M}(\text{NR}^a\text{R}^b)_3$ ( $\text{R}^a$ 及び $\text{R}^b$ は同一又は異なって水素、アルキル、フェニル)が例示され；希土類金属塩としては $\text{M}^{3+}(\text{Z})_{n1}$ ( $\text{Z}$ は塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、1/2硫酸イオン、硝酸イオン、酢酸イオン等のモノカルボン酸イオン、1/2(シュウ酸イオン、コハク酸イオン、マロン酸イオンなどのジカルボン酸イオン)、1/3(クエン酸などのトリカルボン酸イオン)、1/3リン酸イオン等の陰イオン)が例示される( $n1$ は前記に定義された通りである)。

【0064】一般式(I)～(VI)で表される錯体を製造するに際し用いる溶媒としては、特に限定されず、いずれの溶媒でも用いることが可能である。具体的にはプロトン性溶媒、非プロトン性溶媒が挙げられる。プロトン性溶媒としては、水、メタノール、エタノール等のアルコール性溶媒が挙げられ、非プロトン性溶媒としてはアセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、クロロホルム、塩化メチレン等のハロゲン系溶媒、DMSO、DMF等が挙げられる。中でも水が好ましい。また、用いる溶媒の量としては、配位子と希土類金属化合物の総量(1重量部とする)に対して1～100

重量部程度が例示され、好ましくは1〜20重量部程度である。

【0065】一般式(II)の錯体は、上記の希土類金属化合物と公知物質である $Rf^3-X^3(=O)n5+1(OH)$ の当量又は過剰量とを水中で反応させることにより得ることができる。一般式(II)の錯体は、 $H_2O$ が配位しやすく、 $H_2O$ が配位すると光機能材料としての性質を失うため、一般式(I)の錯体に比べて $H_2O$ に対しより不安定である。

【0066】一般式(I)〜(VI)で表される希土類錯体を製造するに際し用いられる希土類金属化合物の量としては、相当する配位子1当量に対し1〜10当量であり、好ましくは1.05〜3当量である。また、一般式(II)の希土類錯体も上記と同様の混合比にて製造可能である。

【0067】一般式(I)〜(VI)で表される希土類錯体が配位水を含む場合、例えば該錯体のサンプルに $MeOD$ または $D_2O$ 等の重水素化溶媒を加え、サンプル/重水素化溶媒を凍結させて真空状態にした後、室温で24時間程度放置し、次いで重水素化溶媒を留去して配位している $H_2O$ を $D_2O$ に変換することができる。

【0068】本発明の組成物は、希土類錯体をポリマーマトリクスに分散ないし懸濁し、必要に応じてDMSOなどの極性溶媒を添加して製造することができる。

【0069】希土類錯体を分散させるポリマーマトリクスとしては、希土類錯体をブレンドしたときに半透明ないし透明な組成物となるものが好ましく、例えばポリメタクリレート(PMA)、ポリメチルメタクリレート(PMMA)、ポリ(ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート)(P-iFPMA)、ポリ(ヘキサフルオロ-n-プロピルメタクリレート)(P-nFPMA)等の含フッ素ポリメタクリレート、ポリアクリレート、ポリフルオロイソプロピルアクリレートを代表とする含フッ素ポリアクリレート、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等のポリオレフィン、含フッ素ポリオレフィン、ポリビニルアルコール、ポリビニルエーテル、ポリ(ペルフルオロプロポキシ)ビニルエーテルを代表とする含フッ素ポリビニルエーテル、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニルあるいはそれらの共重合体、セルロース、ポリアセタール、ポリエステル、ポリカーボネート、エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリウレタン、ナフィオン、石油樹脂、ロジン、ケイ素樹脂等が例示され、好ましくは、ポリメチルメタクリレート、含フッ素ポリメタクリレート、ポリアクリレート、含フッ素ポリアクリレート、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテンなどのポリオレフィン、ポリビニルエーテル、含フッ素ポリビニルエーテル及びそれらの共重合体、エポキシ樹脂、ナフィオンである。これらのポリマーは、目的、用途に応じて適宜選択すればよい。

【0070】希土類錯体をポリマーへ分散ないし懸濁させる方法としては、特に限定されず、(1)溶融樹脂中に希土類錯体を混合する方法、(2)ポリマー微粉末に希土類錯体を分散させた後、溶融させる方法、(3)モノマーと希土類錯体とをAIBN、過酸化ラウロイル等の重合開始剤を用いて共重合させる方法、(4)高分子膜作成に有用な、高分子溶液に希土類錯体を混合した後溶媒を除去することによるキャスト法、(5)スピニング法、(6)共蒸着法等のいずれも可能である。

【0071】本発明の組成物100重量部には、希土類錯体を0.001〜20重量部程度、好ましくは0.1〜10重量部程度；ポリマーを99.999〜80重量部程度、好ましくは99.9〜90重量部程度を含む。

【0072】希土類錯体をポリマーマトリクス中に含む組成物100重量部に対し、極性溶媒を0〜2000重量部、好ましくは0〜1000重量部を添加することができる。

【0073】極性溶媒を含有することが可能なポリマーマトリクスとしては一般式(I)〜(V)で表される希土類錯体の他に、一般式(VI)で表される希土類錯体が挙げられる。一般式(VI)で表される希土類錯体含有ポリマーは公知のものを含むが、ポリマーマトリクス中に希土類錯体の極性溶媒分散液又は懸濁液を添加することによりその発光強度、量子収率等を大幅に増加させることが可能となる。

【0074】極性溶媒を加える方法としては、特に限定されない。具体的な方法としては、(1)希土類錯体の極性溶媒溶液、懸濁液、或いは分散液をあらかじめ調製し、このものをポリマーマトリクスに混合させる方法、(2)希土類錯体、極性溶媒、ポリマーマトリクスを同時に混合する方法、(3)希土類錯体をポリマーマトリクスと極性溶媒との混合物に加える方法等が挙げられる。

【0075】中でも、希土類錯体の極性溶媒溶液、懸濁液、或いは分散液をあらかじめ調製し(好ましくは極性溶媒の溶液、分散液ないし懸濁液の状態、0.01〜48時間、より好ましくは0.1〜6時間放置)、このものをポリマーマトリクス中に混合させる方法が好ましい。

【0076】極性溶媒としては、DMSO(ジメチルスルホキシド)、DMF(ジメチルホルムアミド)、ホルムアミド、アセトアミド、HMPA(ヘキサメチリン酸トリアミド)、ニトロメタンなどの水より誘電率の高い非プロトン性極性溶媒が挙げられ、好ましくはDMSOである。更には、重水素置換された極性溶媒、例えばDMSO- $d_6$ がより好ましい。

【0077】本発明の組成物には、その機能を損なわない限り、樹脂の特性を改善する目的で添加剤を添加しても差し支えない。具体的な添加剤としては、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート等のフタル酸ジエステ

ル、アジピン酸ジオクチル等の二塩基酸ジエステル、ペンタエリスリトールテトラベンゾエート等のポリオールエステル、ロジン酸石炭酸、ステアリン酸石炭酸、オレイン酸石炭酸、ラウリル硫酸ナトリウム、ナトリウムジエチルヘキシルスルホサキシネート、ナトリウムジオクチルスルホサキシネート等の界面活性剤を成分とする分散剤或いはアルキルスルフォネート、アルキルエーテルカルボン酸等のアニオン性帯電防止剤、ポリエチレングリコール誘導体、ソルビタン誘導体等のノニオン性帯電防止剤、四級アンモニウム塩、アルキルピリジウム等のカチオン性帯電防止剤、タルク、脂肪酸金属塩、ソルビトール系の結晶化核剤、ブチルヒドロキシフェノール等のフェノール系酸化防止剤、チオエーテル系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、顔料、光安定剤、架橋剤、架橋促進剤、難燃剤、加工助剤等が挙げられる。これらは樹脂100重量部に対して0.01重量部～10重量部添加される。

【0078】本発明に係る希土類錯体含有樹脂組成物を成形するに際しては、一旦調製した希土類錯体含有樹脂組成物を再度溶融させて成形する方法、希土類錯体含有樹脂組成物を調製する時点で同時に成形する方法がある。また、その成形手段としては、射出成形、押出成形、ブロー成形、圧空成形、回転成形、フィルム成形等の従来公知の成形方法のいずれをも採用可能である。

【0079】また、希土類錯体をポリマーマトリクス中に高濃度に配合して押出成形してマスターバッチとすることができる。

【0080】成形体の形状としては特に限定されず、ロッド状、フィルム状、板状、円筒状、円形、楕円形等あるいは玩具、装飾品等特殊な形状のもの、例えば星形、多角形状が例示される。

【0081】上記いずれの成形方法、成形体においても、本発明に係る樹脂組成物を含んでなる成形体は、発光特性を有する。

【0082】

【発明の効果】本発明の組成物は、光の発光強度および変換効率が高く、発光材料、光ファイバー、レンズなどの用途に有用であり、CDプレーヤー、光ディスク、ファクシミリ、リモコン、コピー機器、レーザープリンター、大型ディスプレイ、医療用レーザー、レーザー加工計測、印刷関連などの光機器に使用でき、具体的には、レーザー素子、発光ダイオード、液晶、光ファイバー、光検知器、太陽電池などへの応用が可能である。

【0083】更には、各種プラスチック製品に適用することにより、内容物、或いは内容構造が透視可能な、発光性を有する形成材料として用いることが可能である。又、信号機又は自動車のライト反射板、各種交通標識の素材として、発光性の装飾品用素材としても有用である。

【0084】以下、本発明を実施例に基づきより詳細に

説明する。

【0085】

【実施例】参考例1

$C_8F_{17}SO_2NHSO_2C_8F_{17}$  (POS) の合成  
窒素雰囲気下、18mmolの $C_8F_{17}SO_2NHNa$ に $((CH_3)_3Si)_2NH$  (18ml、86.5mmol)を滴下した。ジオキサン2mlを添加し、120℃で8時間還流を行った後、 $((CH_3)_3Si)_2NH$ を除去し、12時間真空乾燥を行った。乾燥アセトニトリル30ml及び $C_8F_{17}SO_2F$  (21mmol)を添加し、100℃で48時間還流した。その後アセトニトリルを除去し、硫酸を用いてプロトン化を行った後、エーテル抽出及び昇華法により、目的物(白色固体、収率12%)を得た。

【0086】IR( $cm^{-1}$ ): 1373 (S=Ost.), 1237 (C-Fst.), 1206 (C-Fst.), 1151 (S=Ost.)

$^{19}F$ -NMR (アセトン- $d_6$ , 標準物質 $C_6F_6$ ; ppm): -79.51 (3F), -111.59 (2F), -118.43 (2F), -120.10 (6F), -121.06 (2F), -124.59 (2F).

【0087】参考例2

$C_4F_9SO_2NHSO_2C_4F_9$  (PBS) の合成  
 $C_6F_{13}SO_2NHNa$ 及び $C_6F_{13}SO_2F$ に代えて、各々 $C_4F_9SO_2NHNa$ 及び $C_4F_9SO_2F$ を用いた他は参考例1と同様にして $C_4F_9SO_2NHSO_2C_4F_9$  (白色固体、収率26%)を得た。

【0088】IR( $cm^{-1}$ ): 1373 (S=Ost.), 1237 (C-Fst.), 1206 (C-Fst.), 1151 (S=Ost.)

$^{19}F$ -NMR (アセトン- $d_6$ , 標準物質 $C_6F_6$ ; ppm): -79.31 (6F), -111.47 (4F), -119.18 (4F), -124.19 (4F).

【0089】参考例3

$Nd(POS)_3$  錯体の合成

参考例1で得た $C_8F_{17}SO_2NHSO_2C_8F_{17}$  (0.8g、0.82mmol)を30mlの蒸留水に溶かし、 $Nd_2O_3$  (46mg、0.14mmol)を加え、室温で3日間攪拌した。沈殿した固体を濾過、水洗後、メタノールに溶解させて遠心分離し、濾過を行って未反応の $Nd_2O_3$ を除去した。メタノールを除去して目的の錯体( $Nd(POS)_3$ ; 赤紫色固体)を得た。得られた錯体は、示差熱分析(DSC)により、水を有していないことを確認した。

【0090】IR( $cm^{-1}$ ): 3449 (O-Hst.), 1368 (S=Ost.), 1237 (C-Fst.), 1150 (S=Ost.)

$^{19}F$ -NMR (アセトン- $d_6$ , 標準物質 $C_6F_6$ ; ppm)

m): -79.33 (3F), -111.24 (2F), -118.07 (2F), -119.81 (6F), -120.78 (2F), -124.29 (2F).

【0091】POSの代わりにPBSを用いて同様の操作を行うことによりNd(PBS)<sub>3</sub>の赤紫色固体を得た。

#### 【0092】参考例4

Eu(POS)<sub>3</sub> 錯体の合成

参考例1で得たC<sub>8</sub>F<sub>17</sub>SO<sub>2</sub>NHSO<sub>2</sub>C<sub>8</sub>F<sub>17</sub> (0.8g, 0.82mmol)を30mlの蒸留水に溶かし、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (50mg, 0.14mmol)を加え、室温で3日間攪拌した。沈殿した固体を濾過、水洗後、メタノールに溶解させて遠心分離し、濾過を行って未反応のEu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を除去した。メタノールを留去して目的の錯体(Eu(POS)<sub>3</sub>; 白色固体)を得た。得られた錯体は、示差熱分析(DSC)により、水を有していないことを確認した。

【0093】IR(cm<sup>-1</sup>): 1354 (S=Ost.), 1237 (C-Fst.), 1209 (S-Fst.), 1056 (S=Ost.)

<sup>19</sup>F-NMR (アセトン-d<sub>6</sub>, 標準物質C<sub>6</sub>F<sub>6</sub>; ppm): -79.2 (3F), -111.33 (2F), -118.15 (2F), -119.87 (4F), -120.8 (2F), -124.29 (2F).

#### 【0094】参考例5

Tb(POS)<sub>3</sub> 錯体の合成

希土類金属化合物として、Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> (60mg, 0.82mmol)を用いた他は参考例4と同様の方法により目的の錯体(Tb(POS)<sub>3</sub>; 白色結晶)を得た。得られた錯体は、示差熱分析(DSC)により、水を有していないことを確認した。

【0095】IR(cm<sup>-1</sup>): 1353 (S=Ost.), 1243 (C-Fst.), 1208 (C-Fst.), 1056 (S=Ost.)

<sup>19</sup>F-NMR (アセトン-d<sub>6</sub>, 標準物質C<sub>6</sub>F<sub>6</sub>; ppm): -79.3 (3F), -111.1 (2F), -118.0 (2F), -119.9 (4F), -120.9 (2F), -124.4 (2F).

#### 【0096】参考例6

Nd(O<sub>3</sub>SCF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>の合成

CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H (2mol)の水溶液にNd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1mol)を加え、室温で放置して結晶を析出させた。得られた赤紫色の針状晶を濾取し、2日間真空乾燥して目的とするNd(O<sub>3</sub>SCF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>を得た。得られた結晶は、TG-DTA測定の結果から、6水和物であることが確認された。

【0097】

元素分析 (NdC<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>11</sub>F<sub>3</sub>S<sub>3</sub>)

	C	H
計算値	5.15	1.73
実測値	5.01	1.82

IR (cm<sup>-1</sup>): 3449 (O-Hst.), 1638 (O-Hδ), 1263 (C-Fst.), 1180 (S-Ost.).

<sup>19</sup>F-NMR (アセトン-d<sub>6</sub>, 標準物質C<sub>6</sub>F<sub>6</sub>; ppm): -77.03

Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の代わりにEu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用いて同様の操作を行うことにより、Eu(O<sub>3</sub>SCF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>を得た。

#### 【0098】参考例7

Nd(O<sub>3</sub>SC<sub>8</sub>F<sub>17</sub>)<sub>3</sub> · 6D<sub>2</sub>Oの合成

0.34Mのペンタフルオロオクタンスルホン酸水溶液30mlを0.56g (1.72mmol)のNd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に添加した後、24時間室温で攪拌し、紫色固体を得た。これを濾過、水洗しクロロホルム、メタノールの混合溶媒で再結晶を行い、紫色針状結晶を得た。得られた結晶を5mmHgで2日間乾燥した。収率30%。得られた結晶は、TG-DTA測定の結果から、6水和物であることが確認された。

【0099】IR(cm<sup>-1</sup>): 3432 (O-Hst.), 1637 (O-Hδ), 1241 (C-Fst.), 1204 (C-Fst.), 1152 (S-Ost.)

<sup>19</sup>F-NMR (アセトン-d<sub>6</sub>, 標準物質C<sub>6</sub>F<sub>6</sub>; ppm): -79.61 (3F), -112.85 (2F), -119.16 (2F), -120.30 (6F), -121.19 (2F), -124.67 (2F)

得られたNd(O<sub>3</sub>SC<sub>8</sub>F<sub>17</sub>)<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O (80mg)をCD<sub>3</sub>OD (2.0ml)に溶解し、-78℃で脱気し、更に室温で24時間放置した。次いでCD<sub>3</sub>ODを留去することにより、Nd(O<sub>3</sub>SC<sub>8</sub>F<sub>17</sub>)<sub>3</sub> · 6D<sub>2</sub>Oを得た。本化合物をH-NMRで測定することにより、H<sub>2</sub>OがD<sub>2</sub>Oに置換されていることを確認した。

#### 【0100】参考例8

Nd(PDDH)<sub>3</sub>の合成

Journal of Chemical and Engineering Data, Vol.16, No.3 (1971)の記載に従い、4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-ペンタフルオロ-1-ペンタフルオロ-1,3-デカンジオン(以下、“PDDH”と略す)を製造した。PDDH (0.52g)をエーテルに溶かし、硝酸ネオジム六水和物(880mg)の水溶液を加え、室温で3日間激しく攪拌した。沈殿した固体を濾過、水洗後、メタノールに溶解させて遠心分離し、濾過を行って未反応の硝酸ネオジムを除去した。メタノールを留去して目的の錯体(Nd(PDDH)<sub>3</sub>; 赤紫色固体)を得た。得られた錯体は、示差熱分析(DSC)により、水を有していないことを確認した。

【0101】IR(cm<sup>-1</sup>): 3410 (O-H), 16

23 (C=O)、1513 (C-H)、1243、1211 (C-F)、1148 (C-O)。

【0102】 $^{19}\text{F}$ -NMR (アセトン- $d_6$ , 標準物質  $\text{C}_6\text{F}_6$ ; ppm) : -161 (d, 2F, m-F)、-153 (d, 1F, p-F)、-140 (d, 2F, o-F)、-124~-114 (m, 12F,  $\text{CF}_2$ )、-79.4 (d, 3F,  $\text{CF}_3$ )。

【0103】 $^1\text{H}$ -NMR  $\delta$ 6.00 ppm (1 H, S, C-H)。

【0104】参考例9

TBSAの合成

冷却管付きの3つ口フラスコ(100ml)中に、窒素気流下で、THF 30mlを加え、引き続き、 $\text{CF}_3\text{CONH}_2$  (6.44g, 57mmol) (和光純薬社製)、及びトリエチルアミン(11.5g, 114mmol)を溶解し、65℃にて1時間攪拌した。引き続き、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{F}$  (17.2g, 57mmol) (東京化成社製)を滴下し、常圧下、30時間還流を行った。続いて、減圧下、THFを留去したのち、残渣をエーテルに溶解し、イオン交換水にてエーテル層を洗浄した。更に、硫酸マグネシウム上でエーテルを乾燥した後、エーテルを減圧下で留去した。引き続き、減圧蒸留(220℃、3mmHg)することにより、淡黄色液体状の $[\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NCOCF}_3] \cdot \text{Et}_3\text{NH}^+$  (以下、TBSAと略す)を24.6g、87%の収率で得た。

【0105】IR (塗りつけ) : 3110、2822、1668、1326、1236、1197、1141  $\text{cm}^{-1}$ 。

$^{19}\text{F}$ -NMR (アセトン- $d_6$ , 標準化合物 ヘキサフルオロベンゼン,  $\delta$ , ppm) : -74.20 (3F)、-79.37 (3F)、-112.42 (2F)、-119.23 (2F)、-124.19 (2F)。

【0106】 $^1\text{H}$ -NMR (アセトン- $d_6$ ,  $\delta$ , ppm) : 1.4 (3H×3)、3.5 (2H×3)、8.0 (NH)。

【0107】 $^{13}\text{C}$ -NMR (アセトン- $d_6$ ,  $\delta$ , ppm) : 108~124 ( $\text{C}_3\text{F}_8$ )、141.26 ( $\text{CF}_2$ )、137.46 ( $\text{CF}_2$ )、162.78 ( $\text{CO}$ )。

【0108】元素分析値  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2\text{F}_{12}\text{S}$  :  
理論値(%) C : 29.03、H : 3.26、N : 5.64。

【0109】実測値(%) C : 28.89、H : 3.35、N : 5.81。

【0110】UV ( $\lambda_{\text{max}}$ ) : 334nm (アセトン)。

【0111】参考例10

HBSBの合成

冷却管付きの3つ口フラスコ(100ml)中に、窒素気流下で、THF (30ml)を加え、引き続き、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{F}$  (17.2g, 57mmol) (東京化成社製)、及びトリエチルアミン(11.5g, 114mmol)を溶解し、65℃にて1時間攪拌した。引き続き、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{F}$  (17.2g, 57mmol) (東京化成社製)を滴下し、常圧下、30時間還流を行った。続いて、減圧下、THFを留去したのち、残渣をエーテルに溶解し、イオン交換水にてエーテル層を洗浄した。更に、硫酸マグネシウム上でエーテルを乾燥した後、エーテルを減圧下で留去した。引き続き、減圧蒸留(220℃、3mmHg)することにより、淡黄色液体状の $[\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NCOCF}_3] \cdot \text{Et}_3\text{NH}^+$  (以下、TBSAと略す)を24.6g、87%の収率で得た。

$\text{F}_9\text{SO}_2\text{F}$  (17.2g, 57mmol) (東京化成社製)、及びトリエチルアミン(11.5g, 114mmol)を溶解し、室温にて1時間攪拌した。引き続き、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{CONH}_2$  (11.86g, 57mmol) (東京化成社製)を滴下し、常圧下、30時間室温にて攪拌を行った。続いて、減圧下、THFを留去したのち、残渣をエーテルに溶解し、イオン交換水にてエーテル層を洗浄した。更に、硫酸マグネシウム上でエーテルを乾燥した後、エーテルを減圧下で留去した。引き続き、減圧蒸留(260℃、3mmHg)することにより、淡黄色液体状の $[\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NCOCF}_3] \cdot \text{Et}_3\text{NH}^+$  (以下、HBSBと略す)を22.75g、81%の収率で得た。

【0112】IR (塗りつけ) : 3102、2821、1667、1325、1217、1139  $\text{cm}^{-1}$ 。

$^{19}\text{F}$ -NMR (アセトン- $d_6$ ,  $\delta$ , ppm) : -79.29 (3F, 3F)、-112.50 (2F)、-115.75 (2F)、-119.10 (2F)、-124.15 (2F)、-124.73 (2F)。

【0113】 $^1\text{H}$ -NMR (アセトン- $d_6$ ,  $\delta$ , ppm) : 1.4 (3H×3)、3.4 (2H×3)、7.8 (NH)。

【0114】UV ( $\lambda_{\text{max}}$ ) : 334nm (アセトン)。

【0115】参考例11

$\text{Nd}(\text{PMS})_3$ の製造

市販の $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHSO}_2\text{CF}_3$  (g, 1.12mmol) (fluka社製)を30mlの蒸留水に溶かし $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (46mg, 0.14mmol)を加え、室温で3日間攪拌した。水を留去の後、沈殿した固体を塩化メチレンで洗浄し、得られた固体を更にメタノールに溶解、濾過を行って未反応の $\text{Nd}_2\text{O}_3$ を除去した。メタノールを留去して目的とする $\text{Nd}(\text{PMS})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  : 赤紫固体を得た。

【0116】

$^{19}\text{F}$ -NMR : -77.53 (m, 6F,  $\text{CF}_3$ )

$^1\text{H}$ -NMR : none (結晶水として2.06ppm)

UV (MeOH) : 352、522、576、744、801、865nm

参考例12

同様の方法により $\text{Eu}(\text{PMS})_3$  : 白色固体を得た。

【0117】

$^{19}\text{F}$ -NMR : -77.51 (m, 6F,  $\text{CF}_3$ )

$^1\text{H}$ -NMR : none (結晶水として2.06ppm)

UV (MeOH) : 362、376、394、465、527nm

参考例13

$\text{Nd}(\text{PES})_3$ の製造例

原料として $\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2\text{NHSO}_2\text{C}_2\text{F}_5$ を用い上記と同様の方法により $\text{Eu}(\text{PES})_3$  : 白色固体、 $\text{Nd}(\text{PES})_3$  : 赤紫固体を得た。

ES)<sub>3</sub>: 赤紫固体を得た。

【0118】参考例14

Nd(TBSA)<sub>3</sub>の合成

参考例9で得られたTBSA(10.2g, 25.6mmol)を、硝酸ネオジム六水和物(2.8g, 6.4mmol)のアセトン溶液(20ml)に加え、室温で3日間激しく攪拌した。続いて、減圧下アセトンを留去した後に、残渣をエーテルに溶解し、イオン交換水にてエーテル層を洗浄した。エーテルを減圧下で留去した後、残渣にクロロホルム・ヘキサン溶液を加えて沈殿させることにより目的の錯体(Nd(TBSA)<sub>3</sub>): 青紫色固体、180mg, 0.14mmol、収率2.2%)を得た。

【0119】IR(KBr): 1626(C=O)、1317(S=O)、1234(C-F)、1202(C-F)、1166(C-F) cm<sup>-1</sup>。

【0120】<sup>19</sup>F-NMR(アセトン-d<sub>6</sub>, δ, ppm): -73.67(t, 3F, CF<sub>3</sub>)、-79.40(t, 3F, CF<sub>3</sub>)、-112.86(t, 2F, CF<sub>2</sub>)、-119.49(br, 2F, CF<sub>2</sub>)、-124.35(br, 2F, CF<sub>2</sub>)。

【0121】<sup>13</sup>C-NMR(アセトン-d<sub>6</sub>, δ, ppm): 108~127(C3F8)、141.15(CF<sub>2</sub>)、137.21(CF<sub>2</sub>)、167.67(CO)。

【0122】参考例15

Nd(HBSB)<sub>3</sub>の合成

参考例10で得られたHBSB(2.92g, 4.9mmol)を、硝酸ネオジム六水和物(0.80g, 1.8mmol)のアセトン溶液(8ml)に加え、室温で3日間激しく攪拌した。続いて、減圧下アセトンを留去した後に、残渣をエーテルに溶解し、イオン交換水にてエーテル層を洗浄した。エーテルを減圧下で留去した後、残渣にクロロホルム・ヘキサン溶液を加えて沈殿させることにより目的の錯体(Nd(HBSB)<sub>3</sub>): 青紫色固体、60mg, 0.04mmol、収率2.3%)を得た。

【0123】<sup>19</sup>F-NMR(アセトン-d<sub>6</sub>, δ, ppm): -79.13(t, 3F, CF<sub>3</sub>)、-79.42(t, 3F, CF<sub>3</sub>)、-112.88(br, 2F, CF<sub>2</sub>)、-115.58(br, 2F, CF<sub>2</sub>)、-119.93(br, 2F, CF<sub>2</sub>)、-124.39(t, 2F, CF<sub>2</sub>)、-124.62(t, 2F, CF<sub>2</sub>)。

【0124】参考例16

Eu(TBSA)<sub>3</sub>の合成

参考例9で得られたTBSA(6.9g, 13.9mmol)を、硝酸ユーロピウム六水和物(2.1g, 4.6mmol)のアセトン溶液(10ml)に加え、室温で3日間激しく攪拌した。続いて、減圧下アセトンを留

去した後に、残渣をエーテルに溶解し、イオン交換水にてエーテル層を洗浄した。エーテルを減圧下で留去した後、残渣にクロロホルム・ヘキサン溶液を加えて沈殿させることにより目的の錯体(Eu(TBSA)<sub>3</sub>): 白色固体、240mg, 0.18mmol、収率10.2%)を得た。

【0125】<sup>19</sup>F-NMR(アセトン-d<sub>6</sub>, δ, ppm): -74.20(t, 3F, CF<sub>3</sub>)、-79.31(t, 3F, CF<sub>3</sub>)、-112.21(t, 2F, CF<sub>2</sub>)、-118.92(br, 2F, CF<sub>2</sub>)、-124.11(br, 2F, CF<sub>2</sub>)。

【0126】試験例1

参考例で得られたNd(POS)<sub>3</sub>、Eu(POS)<sub>3</sub>、Nd(PBS)<sub>3</sub>、Nd(O<sub>3</sub>SCF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、Nd(O<sub>3</sub>SC<sub>6</sub>F<sub>11</sub>)<sub>3</sub>、Nd(PMS)<sub>3</sub>、Nd(PES)<sub>3</sub>、Nd(TBSA)<sub>3</sub>、Nd(HBSB)<sub>3</sub>、Eu(TBSA)<sub>3</sub>、文献公知のNd(HFA-H)<sub>3</sub>、Eu(HFA-D)<sub>3</sub>及びNd(HFA-D)<sub>3</sub>の各種溶液中での量子収率、発光寿命を表1に示す。溶液の濃度は、0.05モル/リットルである。なお、各錯体の励起波長(nm)及び発光波長(μm)は、それぞれNd錯体が585nm及び1.06μm、Eu錯体が394nm及び0.618μmである。検出は、Nd錯体がGeフォトダイオード、Eu錯体がフォトマルチプライヤーを用いて行った。

【0127】

【表1】

錯体	溶媒	量子収率 (%)	発光寿命 (μs)
Nd(POS) <sub>3</sub>	アセトン-d <sub>6</sub>	3.2	13
Eu(POS) <sub>3</sub>	DMSO-d <sub>6</sub>	56.8	1500
Nd(PBS) <sub>3</sub>	アセトン-d <sub>6</sub>	2.5	1
Nd(O <sub>3</sub> SCF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	DMSO-d <sub>6</sub>	3.4	15.4
Nd(O <sub>3</sub> SC <sub>6</sub> F <sub>11</sub> ) <sub>3</sub>	DMSO-d <sub>6</sub>	4.1	15.3
Nd(PMS) <sub>3</sub>	DMSO-d <sub>6</sub>	3.3	-
Nd(PES) <sub>3</sub>	DMSO-d <sub>6</sub>	3.3	-
Nd(TBSA) <sub>3</sub>	DMSO-d <sub>6</sub>	2.8	-
Nd(HBSB) <sub>3</sub>	DMSO-d <sub>6</sub>	3.3	-
Eu(TBSA) <sub>3</sub>	DMSO-d <sub>6</sub>	72	-
Nd(HFA-H) <sub>3</sub>	アセトン-d <sub>6</sub>	0.3	-
Eu(HFA-D) <sub>3</sub>	DMSO-d <sub>6</sub>	60	-
Nd(HFA-D) <sub>3</sub>	DMSO-d <sub>6</sub>	1.1	6.3

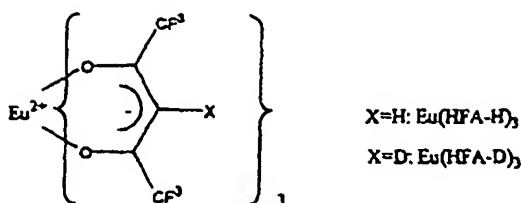
以下において、ポリマーの量子収率、発光強度は以下の方法にて評価した。即ち、各ポリマーをフォトマルチプライヤー(Eu錯体の場合)またはGeフォトダイオード(Nd錯体の場合)を用いてスペクトルを測定し、量子収率を得た。また、スペクトルの強度から発光性のものを"Δ"、発光するものを"○"、よく発光するものを"◎"、非常によく発光するものを"◎◎"とした。

【0128】実施例1

下記式

【0129】

【化15】



【0130】で表される公知の希土類錯体Eu(HFA-H)<sub>3</sub>を文献(Hasegawa Y.; Murakoshi K.; Wada, Y.; Yanagida S.; Kim J.; Nakashima N.; Yamanaka T. Chem. Phys. Lett. 1996, 248, 8)に記載の方法により製造した。該錯体Eu(HFA-H)<sub>3</sub>・2H<sub>2</sub>O(0.05mmol)をDMSO-d<sub>6</sub>(66μl)中に懸濁させ、室温にて2時間放置した。次いで、精製した無水メチルメタクリレート(MMA)(1.0ml)、AIBN(0.5mg)及びEu(HFA-H)<sub>3</sub>・2H<sub>2</sub>O(0.05mmol)のDMSO-d<sub>6</sub>懸濁液をPyrexチューブ(内径4mm、長さ15cm)に移し、脱気後該Pyrexチューブを密閉した。60℃で5時間反応させてMMAの重合を行った。得られたEu(HFA-H)<sub>3</sub>及びDMSO-d<sub>6</sub>を含むPMMAチューブをPyrexチューブから取り出し、ロッド状のポリマー組成物を得た。

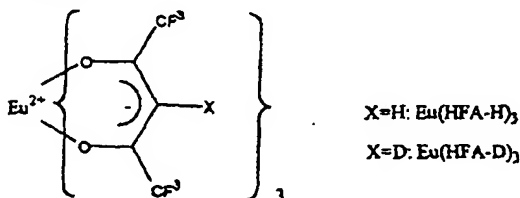
【0131】本ロッド状ポリマー組成物の量子収率及び発光特性を表2に示す。

【0132】実施例2

下記式

【0133】

【化16】



【0134】で表される公知の希土類錯体Eu(HFA-H)<sub>3</sub>を文献(Hasegawa Y.; Murakoshi K.; Wada, Y.; Yanagida S.; Kim J.; Nakashima N.; Yamanaka T. Chem. Phys. Lett. 1996, 248, 8)に記載の方法により製造した。該錯体Eu(HFA-H)<sub>3</sub>・2H<sub>2</sub>OをCD<sub>3</sub>OD(2ml)に溶解した。該溶液を脱気した後、減圧

下に6時間CD<sub>3</sub>OD中で攪拌して、ケト-エノール互変異性による重水素置換反応を行った。減圧下に溶媒を留去し、得られたEu(HFA-D)<sub>3</sub>・2D<sub>2</sub>O(0.05mM)をDMSO-d<sub>6</sub>(66μl)中に懸濁させ、室温にて2時間放置した。次いで、精製した無水メチルメタクリレート(MMA)(1ml)、AIBN(0.5mg)及び希土類錯体のDMSO-d<sub>6</sub>懸濁液を混合し、Pyrexチューブに移し、脱気後該Pyrexチューブを密閉した。60℃で5時間反応させてMMAの重合を行った。得られたEu(HFA-D)<sub>3</sub>及びDMSO-d<sub>6</sub>を含むPMMAチューブをPyrexチューブから取り出し、ロッド状のポリマー組成物を得た。

【0135】本ロッド状ポリマー組成物をフォトマルチプライヤーにより量子収率を測定した。結果を表2に示す。

【0136】さらに、ポリマーの発光強度を表2に示す。

【0137】実施例3～9

表2に示す錯体、ポリマーマトリックスを用い実施例1と同様にしてロッド状ポリマー組成物を得た。各々のポリマーの量子収率及び発光強度を表2に示す。

【0138】なお、実施例3のポリマー組成物の発光スペクトルを図1に、実施例4及び5のポリマーの発光スペクトルを図2に示す。

【0139】比較例1

DMSO-d<sub>6</sub>を加えない他は実施例4と同様の方法によりロッド状ポリマー組成物を得た。そのものの量子収率及び発光強度を表2に示す。

【0140】実施例4と比較例1を比較すると、実施例4は量子収率が5倍に増加し、また、発光強度も向上しているのがわかる。

【0141】比較例2

DMSO-d<sub>6</sub>を加えない他は、実施例2と同様の方法によりロッド状ポリマー組成物を得た。そのものの量子収率及び発光強度を表2に示す。実施例2と比較例2を比較すると、実施例2はDMSO-d<sub>6</sub>を加えることにより量子収率が2倍増加し、また、発光強度も向上しているのがわかる。

【0142】

【表2】

	希土類錯体	ポリマー	DMSO-d <sub>6</sub> の有無	ポリマーの量子 収率(%)	発光強度
実施例1	Eu(HFA-H) <sub>3</sub>	PMMA	有	1.1	○
実施例2	Eu(HFA-D) <sub>3</sub>	PMMA	有	4.4	◎
実施例3	Eu(HFA-D) <sub>3</sub>	iPPMA	有	7.2	◎◎
実施例4	Nd(HFA-D) <sub>3</sub>	PMMA	有	0.5	○
実施例5	Nd(HFA-D) <sub>3</sub>	PMMA	有	0.7	◎
実施例6	Eu(PMS) <sub>3</sub>	PMMA	有	2.6	◎◎

実施例7	Nd(PMS) <sub>3</sub>	PMMA	有	1.3	◎◎
実施例8	Eu(PMS) <sub>3</sub>	PMMA	有	40以上	◎◎
実施例9	Nd(PMS) <sub>3</sub>	PMMA	有	1.5	◎◎
比較例1	Nd(HFA-D) <sub>3</sub>	PMMA	無	0.1	△
比較例2	Eu(HFA-D) <sub>3</sub>	PMMA	無	2.1	△

## 実施例10～21

表3に記載の希土類錯体あるいは希土類錯体のDMSO-d<sub>6</sub>懸濁液を用い実施例1と同様にしてロッド状ポリ

マー組成物を得た。発光強度を表3に示す。

【0143】

【表3】

	希土類錯体	ポリマー	DMSO-d <sub>6</sub> の有無	発光強度
実施例10	Eu(PES) <sub>3</sub>	PMMA	有	◎◎
実施例11	Eu(PES) <sub>3</sub>	PMMA	無	◎
実施例12	Nd(PES) <sub>3</sub>	iFPMA	有	◎◎
実施例13	Nd(POS) <sub>3</sub>	PMMA	無	◎◎
実施例14	Eu(POS) <sub>3</sub>	PMMA	有	◎◎
実施例15	Tb(POS) <sub>3</sub>	PMMA	有	◎◎
実施例16	Eu(CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	PMMA	無	○
実施例17	Nd(C <sub>6</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	PMMA	無	○
実施例18	Nd(PDD) <sub>3</sub>	PMMA	無	○
実施例19	Nd(TBSA) <sub>3</sub>	PMMA	無	○
実施例20	Nd(HBSA) <sub>3</sub>	PMMA	無	○
実施例21	Eu(TBSA) <sub>3</sub>	PMMA	有	◎

## 実施例22

Pyrexチューブ中に、DMSO-d<sub>6</sub> (60μl) で懸濁したEu(HFA-D)<sub>3</sub> (190mg)、エポキシ樹脂YD-128 (2.5g、「東都化成社製」)、リカシッドMH-700G (2.36g、新日本理化社製)と硬化促進剤TPP-PB (0.04g、北興化学社製)を混合し、150℃で8時間加熱することにより透明のエポキシ樹脂を得た。このポリマーの発光強度を実施例1と同様に評価したところ「○」であった。

【0144】実施例23

Eu(HFA-D)<sub>3</sub>の代わりにEu(PMS)<sub>3</sub> (190mg)を用いた他は実施例22と同様にポリマーを作成した。このポリマーの発光強度を実施例1と同様に評価したところ

◎"であった。

【0145】実施例24

DMSO-d<sub>6</sub> (60μl) で懸濁したEu(HFA-D)<sub>3</sub> (40mg)を5%ナフィオン溶液 (2.0ml、「和光純薬社製」)に溶解し、キャスト法により溶媒 (水、イソプロパノール)を留去することによりフィルム状のポリマーを得た。このものの発光強度を表4に示す。

【0146】実施例25～28

表3に示す希土類錯体、ポリマー、溶媒を用いた他は実施例24と同様の方法によりフィルム状のポリマーを得た。このものの発光強度を表4に示す。

【0147】

【表4】

	希土類錯体	ポリマー	DMSO -d <sub>6</sub>	溶媒/ml	発光 強度
実施例24	Eu(HFA-D) <sub>3</sub>	ナフィオン	有	水/イソプロパノール/5.0ml	◎◎
実施例25	Nd(HBSB) <sub>3</sub>	ナフィオン	無	水/イソプロパノール/5.0ml	◎◎
実施例26	Eu(PMS) <sub>3</sub>	ナフィオン	有	水/イソプロパノール/5.0ml	◎◎
実施例27	Eu(HFA-D) <sub>3</sub>	ポリビニル* *ポリエチレン	有	CHCl <sub>3</sub> /4.0ml	◎
実施例28	Eu(PMS) <sub>3</sub>	ポリビニル* *ポリエチレン	有	CHCl <sub>3</sub> /4.0ml	◎

\*：ポリエチレン-ポリプロピレンラバーEPO2P (日本合成ゴム社製)

## 実施例29

Pyrexチューブ中に、DMSO-d<sub>6</sub> (60μl) で懸濁したEu(HFA-D)<sub>3</sub> (40mg)を、ペルフルオロ-4-メチル-3,6-ジオキサクト-7-エンシルホニルフルオリド (0.8ml、「東京化成社製」)、MMA (0.1ml)、iFPPrMA (0.1ml)、過酸化ラウロイル (0.5mg、「ナカライテスク社製」)を加え溶解させ、真空

脱気を行い封かんした後、80℃の恒温槽中で5時間加熱重合反応を行った。その後、チューブ中からロッド状の半透明ポリマーを取り出した。このポリマーの発光強度を表5に示す。

【0148】実施例30～38

表5に示す希土類錯体 (40mg)、各記載量のモノマー、重合開始剤0.5mgを用い、実施例29と同様に



ロッド状ポリマーを得た。各々のポリマーの発光強度を表5に示す。

【0149】

【表5】

	希土類錯体	モノマー (ml)			重合 開始剤	発光強度
		MMA	iFPMA	X <sup>1</sup> ~ <sup>5</sup>		
実施例29	Eu(HFA-D) <sub>3</sub>	0.1	0.1	0.8	a	◎
実施例30	Eu(PMS) <sub>3</sub>	0.1	0.1	0.8	a	◎◎
実施例31	Eu(HFA-D) <sub>3</sub>	0.1	0.9	-	b	◎◎
実施例32	Nd(PMS) <sub>3</sub>	0.1	0.9	-	b	◎◎
実施例33	Nd(PES) <sub>3</sub>	0.1	0.9	-	b	◎◎
実施例34	Nd(HFA-D) <sub>3</sub>	0.1	-	0.9	b	◎
実施例35	Eu(PMS) <sub>3</sub>	0.1	-	0.9	b	◎◎
実施例36	Eu(HFA-D) <sub>3</sub>	0.1	-	0.9	b	◎◎
実施例37	Nd(PBS) <sub>3</sub>	0.93	-	0.07	b	◎◎
実施例38	Nd(HBSB) <sub>3</sub>	0.6	-	0.4	b	◎

表5中、

X<sup>1</sup>: ベルトリオ、4-メタ-3,6-ジオキサト-7-エン-2,6,8-トリド (東京化成社製; 実施例29)

X<sup>2</sup>: ベルトリオ、4-メタ-2,6-ジオキサト-7-エン-2,6,8-トリド (東京化成社製; 実施例30)

X<sup>3</sup>: 7-トリオキサト-2,6,8-トリド (東京化成社製; 実施例34)

X<sup>4</sup>: nFPMA (実施例35、36)

X<sup>5</sup>: スチレン (実施例37、38)

重合開始剤 a: 過酸化ラウロイル

b: AIBN

本発明の好ましい態様としては、以下のものが例示される。

【0150】項A. R<sup>f1</sup>、R<sup>f2</sup>、R<sup>f3</sup>、R<sup>f4</sup>、R<sup>f5</sup>が水素原子を含まないC<sub>1</sub>~C<sub>22</sub>の脂肪族基である項1に記載の組成物。

【0151】項B. R<sup>f1</sup>、R<sup>f2</sup>、R<sup>f3</sup>、R<sup>f4</sup>、R<sup>f5</sup>がC<sub>1</sub>~C<sub>22</sub>のパーフルオロアルキル基又はC<sub>1</sub>~C<sub>22</sub>のパークロロアルキル基である項1に記載の組成物。

【0152】項C. R<sup>f1</sup>、R<sup>f2</sup>、R<sup>f3</sup>、R<sup>f4</sup>、R<sup>f5</sup>がC<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>のパーフルオロアルキルまたはC<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>のパークロロアルキルである項1に記載の組成物。

【0153】項D. R<sup>f1</sup>、R<sup>f2</sup>、R<sup>f3</sup>、R<sup>f4</sup>、R<sup>f5</sup>がニトロ基、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>のパーハロゲン化アルキル基 (トリフルオロメチル等)、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>のパーハロゲン化アルコキシ基 (トリフルオロメトキシ等)、C<sub>2</sub>~C<sub>5</sub>のパーハロゲン化アルキルカルボニル基 (トリフルオロアセチル等)、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>のパーハロゲン化アルキレンジオキシ基 (ジフルオロメチレンジオキシ等)、C<sub>2</sub>~C<sub>5</sub>のパーハロゲン化アルケニル基 (パーハロゲン化ビニル等)、パーハロゲン化フェノキシ基、C<sub>2</sub>~C<sub>20</sub>パーハロゲン化アルキルカルボニルオキシからなる群から選ばれる1又は2の置換基で置換されていてもよいパーハロゲン化芳香族基である項A~項Cのいずれかに記載の組成物。

【0154】項E. R<sup>f1</sup>、R<sup>f2</sup>、R<sup>f3</sup>、R<sup>f4</sup>、R<sup>f5</sup>がニトロ基、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>のパーハロゲン化アルキル基 (トリフルオロメチル等)、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>のパーハロゲン化アルコキシ基 (トリフルオロメトキシ等)、C<sub>2</sub>~C<sub>5</sub>のパーハロゲン化アルキルカルボニル基 (トリフルオロアセチル

等)、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>のパーハロゲン化アルキレンジオキシ基 (ジフルオロメチレンジオキシ等)、C<sub>2</sub>~C<sub>5</sub>のパーハロゲン化アルケニル基 (パーハロゲン化ビニル等)、パーハロゲン化フェノキシ基、C<sub>2</sub>~C<sub>20</sub>パーハロゲン化アルキルカルボニルオキシからなる群から選ばれる1又は2の置換基で置換されていてもよいパーハロゲン化フェニル基である項A~項Cのいずれかに記載の組成物。

【0155】項F. Z' が重水素、ハロゲン原子、C<sub>1</sub>~C<sub>22</sub>のパーフルオロ化アルキル基またはC<sub>1</sub>~C<sub>22</sub>のパーフルオロアルケニル基である項A~項Eのいずれかに記載の組成物。

【0156】項G. Z' が重水素、ハロゲン原子、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>のパーフルオロ化アルキル基またはC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>のパーフルオロアルケニル基である項Fに記載の組成物。

【0157】項H. Z' が重水素又はハロゲン原子である項Gに記載の組成物。

【0158】項I. MがLa、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luからなる群から選ばれる少なくとも1種である項1に記載の組成物。

【0159】項J. MがNd、Eu、TbおよびYbからなる群から選ばれる少なくとも1種である項Iに記載の組成物。

【0160】項K. R<sup>f1</sup>、R<sup>f2</sup>、R<sup>f3</sup>、R<sup>f4</sup>、R<sup>f5</sup>が任意の位置のC-C単結合の間に-O-、-COO-、-OCO-、-CO-を1個または複数個介在させて、エーテル、エステルまたはケトン構造としたパーハロゲン化アルキル基またはパーハロゲン化アルケニル基である項

1に記載の組成物。

【0161】項L.  $Rf^1$ ,  $Rf^2$ ,  $Rf^3$ ,  $Rf^4$ ,  $Rf^5$ がパーフルオロアルキル基またはパーフルオロアルケニル基である項1に記載の組成物。

【0162】項M.  $X^1$ 及び $X^2$ がS,  $n_3$ が1;  $X^1$ がS,  $X^2$ がC,  $n_3$ が1; 或いは,  $X^1$ 及び $X^2$ がC,  $n_3$ が1である項1に記載の組成物。

【0163】項N. MがNd, Yb, TbまたはEuである、項1に記載の組成物。

【0164】項O. YがC-D, C-C1, C-F, C-Br, C-I, NまたはPである、項1に記載の組成物。

【0165】 $\cdot Rf^1$ が $C_1 \sim C_{22}$ のパーハロゲン化脂肪族基を示し、 $Rf^2$ がパーハロゲン化芳香族基を示し、 $Z'$ は重水素、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_{22}$ のパーハロゲン化脂肪族基を示し、MはLa, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Luからなる群から選ばれる少なくとも1種を示し、 $n_1$ は2または3を示し、 $n_2$ は2, 3又は4を示す組成物。

$\cdot Rf^1$ が $C_1 \sim C_{22}$ のパーハロゲン化脂肪族基を示し、 $Rf^2$ がパーハロゲン化芳香族基を示し、 $Z'$ が重水素、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_4$ のパーフルオロ化アルキル基またはパーフルオロアルケニル基を示し、MはNd, EuおよびYbからなる群から選ばれる少なくとも1種を示し、 $n_1$ は2または3を示し、 $n_2$ は3を示す組成物。

【0166】 $\cdot Rf^1$ が $C_1 \sim C_{22}$ のパーハロゲン化脂肪族基を示し、 $Rf^2$ がパーハロゲン化芳香族基を示し、 $Z'$ が重水素又はハロゲン原子を示し、MはNdを示し、 $n_1$ は3を示し、 $n_2$ は3を示す組成物。

【0167】 $\cdot Rf^1$ が $C_1 \sim C_{22}$ のパーフルオロ脂肪族基かつ $Rf^2$ がパーフルオロ芳香族基;  $Rf^1$ が $C_1 \sim C_{22}$ のパーフルオロ脂肪族基かつ $Rf^2$ がパークロロ芳香族基;  $Rf^1$ が $C_1 \sim C_{22}$ のパークロロ脂肪族基かつ $Rf^2$ がパーフルオロ芳香族基; または $Rf^1$ が $C_1 \sim C_{22}$ のパークロロ脂肪族基かつ $Rf^2$ がパークロロ芳香族基を示し、 $Z'$ は重水素、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_{22}$ のパーフルオロ脂肪族基又は $C_1 \sim C_{22}$ のパークロロ脂肪族基を示し、MはLa, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Luからなる群から選ばれる少なくとも1種を示し、 $n_1$ は2または3を示し、 $n_2$ は2, 3又は4を示す組成物。

【0168】 $\cdot Rf^1$ が $C_1 \sim C_{22}$ のパーフルオロ脂肪族基かつ $Rf^2$ がパーフルオロ芳香族基;  $Rf^1$ が $C_1 \sim C_{22}$ のパーフルオロ脂肪族基かつ $Rf^2$ がパークロロ芳香族基;  $Rf^1$ が $C_1 \sim C_{22}$ のパークロロ脂肪族基かつ $Rf^2$ がパーフルオ

ロ芳香族基; または $Rf^1$ が $C_1 \sim C_{22}$ のパークロロ脂肪族基かつ $Rf^2$ がパークロロ芳香族基を示し、 $Z'$ が重水素、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_4$ のパーフルオロ化アルキル基またはパーフルオロアルケニル基を示し、MはNd, EuおよびYbからなる群から選ばれる少なくとも1種を示し、 $n_1$ は2または3を示し、 $n_2$ は3を示す組成物。

【0169】 $\cdot Rf^1$ が $C_1 \sim C_{20}$ のパーフルオロ脂肪族基かつ $Rf^2$ がパーフルオロ芳香族基;  $Rf^1$ が $C_1 \sim C_{22}$ のパーフルオロ脂肪族基かつ $Rf^2$ がパークロロ芳香族基;  $Rf^1$ が $C_1 \sim C_{22}$ のパークロロ脂肪族基かつ $Rf^2$ がパーフルオロ芳香族基; または $Rf^1$ が $C_1 \sim C_{22}$ のパークロロ脂肪族基かつ $Rf^2$ がパークロロ芳香族基を示し、 $Z'$ が重水素またはハロゲン原子を示し、MはNdを示し、 $n_1$ は3を示し、 $n_2$ は3を示す組成物。

【0170】 $\cdot Rf^1$ が $C_5 \sim C_{10}$ のパーフルオロアルキルまたは $C_5 \sim C_{10}$ のパークロロアルキルを示し、 $Rf^2$ がベンタフルオロフェニル、ベンタクロロフェニルまたはその誘導体を示し、 $Z'$ が重水素、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_4$ のパーフルオロ化アルキル基またはパーフルオロアルケニル基を示し、MはLa, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Luからなる群から選ばれる少なくとも1種を示し、 $n_1$ は2または3を示し、 $n_2$ は2, 3又は4を示す組成物。

【0171】 $\cdot Rf^1$ が $C_5 \sim C_{10}$ のパーフルオロアルキルまたは $C_5 \sim C_{10}$ のパークロロアルキルを示し、 $Rf^2$ がベンタフルオロフェニル、ベンタクロロフェニルまたはその誘導体を示し、 $Z'$ が重水素、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_4$ のパーフルオロ化アルキル基を示し、MはNd, EuおよびYbからなる群から選ばれる少なくとも1種を示し、 $n_1$ は2または3を示し、 $n_2$ は3を示す組成物。

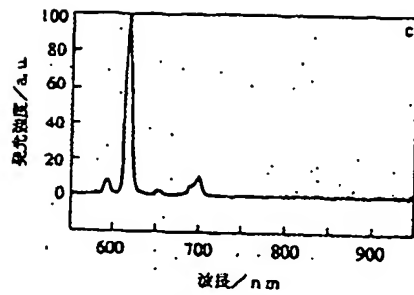
【0172】 $\cdot Rf^1$ が $C_5 \sim C_{10}$ のパーフルオロアルキルまたは $C_5 \sim C_{10}$ のパークロロアルキルを示し、 $Rf^2$ がベンタフルオロフェニル、ベンタクロロフェニルまたはその誘導体を示し、 $Z'$ が重水素又はハロゲン原子を示し、MはNdを示し、 $n_1$ は3を示し、 $n_2$ は3を示す組成物。

【図面の簡単な説明】

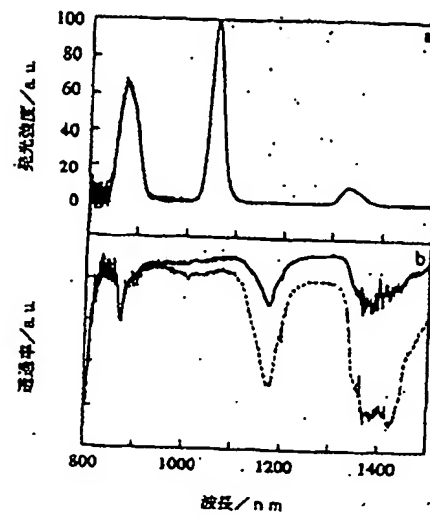
【図1】Eu (HFA-D)<sub>3</sub>+DMSO-d<sub>6</sub>のiFPMA中での発光スペクトルを示す。

【図2】Nd (HFA-D)<sub>3</sub>+DMSO-d<sub>6</sub>のPMMMA中での発光スペクトル(点線)及びNd (HFA-D)<sub>3</sub>+DMSO-d<sub>6</sub>のiFPMA中での発光スペクトル(実線)を示す。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

C 08 L 63/00

C 09 K 11/06

F I

C 08 L 63/00

C 09 K 11/06

7-77-D' (参考)

C

(72) 発明者 和田 雄二

大阪府豊中市西緑丘2-2-3 豊中東合同  
宿舎344

(72) 発明者 柳田 祥三

兵庫県川西市鷺台2-10-13

Fターム(参考) 4J002 B8031 B8121 B8171 BC021

BE041 BG031 BG061 BG081

CD001 EP017 EV207 EZ006